

3/19/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010688201 **Image available**

WPI Acc No: 1996-185157/199619

XRAM Acc No: C96-058939

Ethylidene-norbornene and alkoxy-alkyl-pyrazine odorant
compsn. for fuel oil - is sulphur free and is used for fuel oil,
liquefied natural gas, town gas or LP gas

Patent Assignee: SODA AROMATIC CO LTD (SOSH); TOKYO GAS CO LTD (TOLG)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8060167	A	19960305	JP 94233955	A	19940824	199619 B
JP 3378673	B2	20030217	JP 94233955	A	19940824	200316

Priority Applications (No Type Date): JP 94233955 A 19940824

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8060167	A		7	C10L-003/10	
JP 3378673	B2		7	C10L-003/10	Previous Publ. patent JP 8060167

Abstract (Basic): JP 8060167 A

An odorant for fuel gas comprises 5-ethylidene- 2-norbornene of formula (I) and 2-alkoxy- 3-alkyl-pyrazine of formula (II). In the formula (II), R1 = CH3, C2H5, C3H7 or C4H9; and R2 = OCH3 or OC2H5.

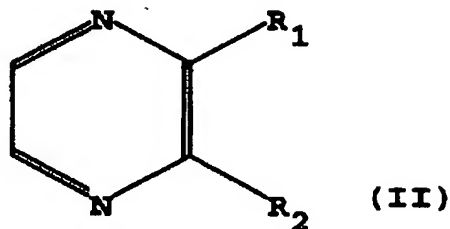
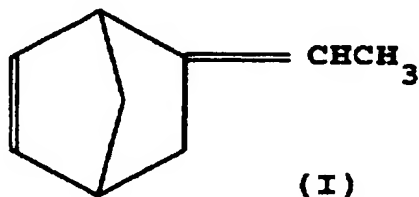
The mixing ratio of the 5-ethylidene- 2-norbornene to the 2-alkoxy- 3-alkyl-pyrazine (SIC) represented in recognition threshold value multiple ratio (5-ethylidene- 2-norbornene/2-alkoxy- 3-alkyl-pyrazine) is 0.4-2.5.

Preferred alkoxy-alkylpyridine compound is e.g. 2-methoxy- 3-methylpyrazine, 2-methoxy- 3-ethylpyrazine, 2-methoxy- 3-n-propylpyrazine, 2-methoxy- 3-iso-propylpyrazine, 2-methoxy- 3-n-butylpyrazine, 2-methoxy- 3-iso-butylpyrazine, 2-ethoxy- 3-methylpyrazine, 2-ethoxy- 3-ethylpyrazine, 2-ethoxy- 3-n-propylpyrazine, 2-ethoxy- 3-iso-propylpyrazine, 2-ethoxy- 3-n-butylpyrazine or 2-ethoxy- 3-iso-butylpyrazine.

USE - The odorant is used for fuel oil, including liquefied natural gas, city gas, or LP gas.

ADVANTAGE - The odorant contains no sulphur, yet has superior odorising characteristics, including low concn., odorising and warning odour.

Dwg.0/1



Title Terms: ETHYLIDENE; NORBORNENE; ALKOXY; ALKYL; PYRAZINE; ODOUR;
COMPOSITION; FUEL; OIL; SULPHUR; FREE; FUEL; OIL; LIQUEFY; NATURAL; GAS;
TOWN; GAS; LP; GAS

Derwent Class: E13; E15; H06

International Patent Class (Main): C10L-003/10

International Patent Class (Additional): C07C-013/42; C07D-241/18

File Segment: CPI

THIS PAGE BLANK (USPTO)

HA 3704-02 40

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-060167

(43)Date of publication of application : 05.03.1996

(51)Int.Cl.

C10L 3/10
C07C 13/42
C07D241/18

(21)Application number : 06-233955

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD
SODA KORYO KK

(22)Date of filing : 24.08.1994

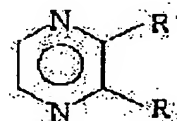
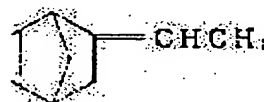
(72)Inventor : MURAKAMI KEIKO
TERASAKI DAIJIRO
MACHINO AKIRA
IINO SHINICHI
SAKUMA KEISUKE
NAKAMURA HIRONORI

(54) SMELL ODORANT FOR FUEL GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the odorant capable of providing a gas smell rich in impact and an alarming smell even in a low concentration, containing no sulfur content at all, comprising 5-ethylidene-2-norbornene and a 2-alkoxy-3-alkylpyrazine as active ingredients.

CONSTITUTION: This odorant is obtained by mixing 5-ethylidene-2-norbornene with an extremely small amount of a 2-alkoxy-3-alkylpyrazine of formula II (R₁ is CH₃, C₂H₅, C₃H₇ and C₄H₉; R₂ is OCH₃ or OC₂H₅). Addition of a very small of the odorant can provide a fuel gas such as LNG, a town gas, LP gas, etc., with a smell.



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

than the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3378673

[Date of registration] 06.12.2002

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



• 2.
A

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-60167

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 1 0 L 3/10

C 0 7 C 13/42

C 0 7 D 241/18

9546-4H

6958-4H

C 1 0 L 3/ 00

C

審査請求 未請求 請求項の数 4 書面 (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平6-233955

(22) 出願日

平成6年(1994)8月24日

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(71) 出願人 000201733

曾田香料株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目15番9号

(72) 発明者 村上 恵子

東京都港区芝浦1-16-25 東京瓦斯株式会社基礎技術研究所内

(72) 発明者 寺崎 大二郎

東京都港区海岸一丁目5番20号 東京瓦斯株式会社本社内

(74) 代理人 弁理士 斉藤 武彦

最終頁に続く

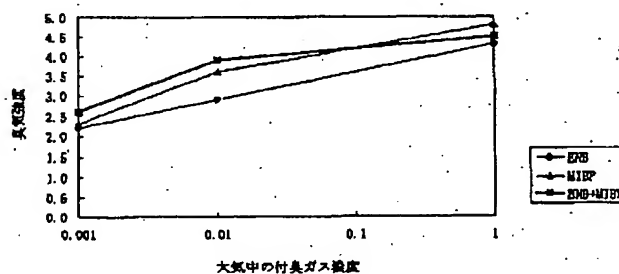
(54) 【発明の名称】 燃料ガス用付臭剤

(57) 【要約】

【目的】 硫黄分を含まず優れた臭気特性をもつ燃料ガス用付臭剤を提供する。

【構成】 5-エチリデン-2-ノルボルネンと2-アルコキシ-3-アルキルピラジンを必須成分とする燃料ガス用付臭剤。

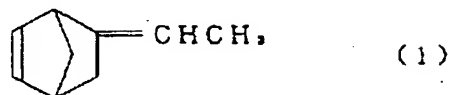
単独、混合時の臭気強度
(各物質を閾値の2000倍添加した場合)



【特許請求の範囲】

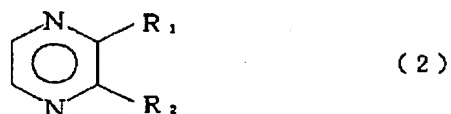
【請求項1】 式(1)

【化1】



で示される5-エチリデン-2-ノルボルネンと式(2)

【化2】



(但しR₁はCH₃、C₂H₅、C₃H₇またはC₄H₉であり、R₂はOCH₃またはOC₂H₅である)で示される2-アルコキシ-3-アルキルピラジンを必須成分とする燃料ガス用付臭剤。

【請求項2】 認知閾値の倍数比(5-エチリデン-2-ノルボルネン/2-アルコキシ-3-アルキルピラジン)で表した5-エチリデン-2-ノルボルネンと2-アルキル-3-アルコキシピラジンの混合比率が0.4~2.5である請求項1記載の燃料ガス用付臭剤。

【請求項3】 2-アルコキシ-3-アルキルピラジンが2-メトキシ-3-メチルピラジン、2-メトキシ-3-エチルピラジン、2-メトキシ-3-n-プロピルピラジン、2-メトキシ-3-isopropylピラジン、2-メトキシ-3-n-プロピルピラジン、2-メトキシ-3-n-ブチルピラジン、2-メトキシ-3-isobutylピラジン、2-エトキシ-3-メチルピラジン、2-エトキシ-3-エチルピラジン、2-エトキシ-3-n-プロピルピラジン、2-エトキシ-3-isopropylピラジン、2-エトキシ-3-n-ブチルピラジン、2-エトキシ-3-isobutylピラジンから選ばれる請求項1記載の燃料ガス用付臭剤。

【請求項4】 2-アルコキシ-3-アルキルピラジンが2-メトキシ-3-n-プロピルピラジン、2-メトキシ-3-isopropylピラジンまたは2-メトキシ-3-isobutylピラジンであり、5-エチリデン-2-ノルボルネンとが該2-アルコキシ-3-アルキルピラジンの混合比率が重量比で100:0.01~100:1である請求項1記載の燃料ガス用付臭剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は燃料ガス用付臭剤に関し、特に液化天然ガス(LNG)、都市ガス、LPガス等の燃料ガスに微量添加するだけで有効な効果を示す、硫黄を含まない燃料ガス用付臭剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現今、燃料ガスは中毒、引火、爆発等の災害を防止するため、漏洩した場合に嗅覚に訴えて迅速

且つ容易に検知できるよう特有な臭気をもつ付臭剤が添加されている。従来公知の付臭剤としてはメルカプタン、サルファイド等の硫黄化合物が知られ、これらは単独または数種が混合されて使用されている。現在使用されている含硫黄化合物は微量で付臭効果が高く、その臭質は一般にガス臭として感知されている。しかしながら硫黄化合物は燃焼に伴い大気汚染物質である二酸化硫黄が発生する。近年硫黄分を含まない液化天然ガス(クリーンなガス)をベースとした都市ガスが普及するにつれて、このクリーンな都市ガスの特性を損なうことのない、硫黄分を含まないガス付臭剤が求められている。さらに現在開発が進められている燃料電池は都市ガスを供給原料とするものである為、改質触媒被毒防止の必要性から燃料ガス中に含まれる付臭剤由来の硫黄化合物の脱硫が行われている。従って硫黄分を極力減量することが望まれている。これまでに知られている非硫黄付臭剤としては次の様なものがある。例えば特開昭48-79804号公報には吉草酸とアクリル酸エチルとの混合物が、特開昭54-58701号公報にはシクロヘキセンが、特開昭55-56190号公報には5-エチリデン-2-ノルボルネンを必須成分とする付臭剤が、また特開昭60-92396号公報には非硫黄系成分として2-メトキシ-3-isobutylピラジンを含みこれとメルカプタンやサルファイドを組み合わせた付臭剤が記載されており、また特開昭55-59190号公報には非硫黄系化合物中ピラジンが付臭剤用途として用いられることが示唆されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 燃料ガスへの付臭についてわが国ではガス事業法において「ガスの空气中混入比率が容量で千分の一である場合に感知できるにあること」とされている。その他一般的にガス付臭剤として具備すべき要件としては次の様な項目があげられる。

【0004】 ① ガス臭であると認識できること

② どきっとさせるインパクトをもった警告臭であること

③ 一般に存在するにおい(生活臭)とは明瞭に区別できること

④ 極めて低い濃度でも特有の臭気が認められること

⑤ 嗅覚疲労を起こしにくいこと

⑥ 人間に対しても害もなく毒性もないこと

⑦ 安定性の良いものであること、すなわちガスの供給系統を腐食したり、輸送中で吸着や化学反応を起こさないこと

⑧ 完全に燃焼し、燃焼後は無害無臭であること

⑨ 水に不溶であること

▲10▼ 土壌透過性がよいこと

▲11▼ 安価であること

【0005】 従来燃料ガスに用いられる付臭剤としては

3

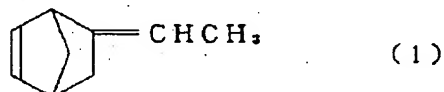
メルカプタン、アルキルサルファイド、環状サルファイドなどの硫黄系化合物が用いられているが、これらは前記したように燃焼後二酸化硫黄が発生するという問題点がある。また一般にメルカプタンの場合は官能基としてメルカプト基を持つため化学的安定性、金属に対する腐食の点などに問題がある。一方サルファイド類は化学的に安定であるが臭気の面でインパクトに欠けるなど問題がある。また最近開発が進められている燃料電池にあっては、供給原料として使用される都市ガス中の付臭剤成分を除去するための脱硫器を必要とするなどの点で問題がある。非硫黄系の付臭剤についても前記したようにこれまで種々の物質が知られているが、アクリル酸エステル系は化学的に不安定なこと、シクロヘキセンやエチリデンノルボルネンについては添加量がメルカプタン系と比較すると多いなどの問題がある。特開昭60-92396号公報には4-メチル-4-メルカプト-2-ペンタノンおよび2-メトキシ-3-イソブチルピラジンよりなる群から選ばれた物質と硫黄を含むガス臭気付与剤との混合物を主成分とするものがあるが、この場合2-メトキシ-3-イソブチルピラジン（以下MIBPと省略）と硫黄化合物との混合物であり燃料電池用ガス付臭剤としては好ましくないという前記諸条件を満足させる付臭剤は未だ見出されていないのが現状である。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは硫黄分を全く含まずしかも付臭剤としての優れた臭気特性（低濃度でも臭気があり、かつ警告臭）を持ちかつ付臭剤として具備すべき前記諸要件を満足させる付臭剤を開発することを目的として鋭意検討した結果、効果の顕著な本発明に到達した。即ち本発明の燃料ガス付臭剤は式（1）

【0007】

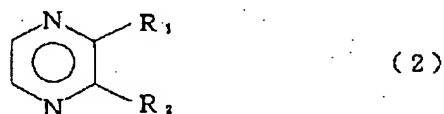
【化3】



【0008】で示される5-エチリデン-2-ノルボルネンと式（2）

【0009】

【化4】



【0010】（但しR₁はCH₃、C₂H₅、C₃H₇またはC₄H₉であり、R₂はOCH₃またはOC₂H₅である）で示される2-アルコキシ-3-アルキルピラジンを必須成分とするものである。

【0011】2-アルコキシ-3-アルキルピラジンとしては2-メトキシ-3-メチルピラジン、2-メトキシ-3-エチルピラジン、2-メトキシ-3-n-プロ

4

ピルピラジン、2-メトキシ-3-i-プロピルピラジン、2-メトキシ-3-n-プロピルピラジン、2-メトキシ-3-n-ブチルピラジン、2-メトキシ-3-i-ブチルピラジン、2-エトキシ-3-メチルピラジン、2-エトキシ-3-エチルピラジン、2-エトキシ-3-n-プロピルピラジン、2-エトキシ-3-i-プロピルピラジン、2-エトキシ-3-n-ブチルピラジン、2-エトキシ-3-i-ブチルピラジン等が用いられるが、中でも2-メトキシ-3-n-プロピルピラジン（以下MNPPと略す）、2-メトキシ-3-i-プロピルピラジン（MIPPと略す）、2-メトキシ-3-i-ブチルピラジン（以下MIBP）はその匂いの認識閾値が0.007μg/m³と極めて低く、更に独特の臭気を持ち、そのインパクト、不快感は人に敏感な反応を与え、低濃度でも独特な臭気をガスに付与することができる。しかしながら単独で用いた場合には臭質の面でいわゆるガス臭とは若干異なって感知される。一方5-エチリデン-2-ノルボルネン（以下ENBと省略）は特開昭55-56190号公報に記載されている様にノルボルネン誘導体の中でも石炭ガス様の鋭い警告臭をもつ物質である。しかしながらENB単独では匂いの認知閾値が21.5μg/m³と付臭剤としてはやや高く、単独で低濃度でも一定の臭気強度を付与するためには添加量を増加させる必要がある。その為ENBと他の物質との組合せが考えられるが、前記特開昭55-56190号公報においてENBと混合使用が可能な含窒素化合物として記載されているピラジン、アルキルピラジン、アルケニルピラジン等のピラジン類は閾値が高くまた混合物の場合臭質的にガス臭と異なり望ましい付臭剤にはなり得ない。これに対し本発明で用いる2-アルコキシ-3-アルキルピラジンは従来のピラジンと異なり極めて微量でも付臭効果がありかつ臭質的にも特異的なガス臭として感知されると共にENBと組合せることにより予期せざる顕著な効果が得られることが判明した。たとえばENB-MNPP、ENB-MIPP、ENB-MIBP混合物についてみると、それぞれ単独で用いた場合より、好適な配合比率においてインパクトと警告臭に富んだ、よりガス臭として優れた効果を示すのである。

【0012】両成分の配合比率は各物質のガス1m³に対する添加量がそれぞれの認知閾値の何倍になるか閾希釈倍数を求めその比率（ENB/2-アルコキシ-3-アルキルピラジン）で表した値が0.4~2.5の範囲にあることが好ましい。2-アルコキシ-3-アルキルピラジンの種類により認知閾値が異なるので、重量比で一般的に示すことはできないが、典型的なMNPP、MIPPおよびMIBPの場合、ENB：これらの2-アルコキシ-3-アルキルピラジンの重量比は100：0.01~100：1、特に1,229：1~7,679：1の範囲にあることが好ましい。

【0013】1. 臭質評価

ガス付臭剤として最も基本的な特性である臭気強度、臭質の測定に当たっては日本瓦斯協会の「ガスの臭気濃度の測定方法」に準拠して無臭室法で行った。即ち8m³の無臭室に被験物質の大気中の濃度が一定になるまでかきまぜ静置した後入室して臭気強度および臭質の評価を行った。臭気強度の判定は6人の熟練したパネルを用い下記の6段階臭気強度表示法により測定し平均値を測定値とした。初めに単品による臭気テストを行い認知閾値が低くかつガス臭として適当と思われる物質を選択し、その結果、ENB、2-アルコキシ-3-アルキルピラジン類が選択された。次にENBと各種の2-アルコキシ-3-アルキルピラジン類との混合物について混合比率を変えさらに大気中の付臭ガス濃度が100%~0.1%に変化させた時の臭気についても前記同様の試験方法を用いた。その結果ENBと2-アルコキシ-3-アルキルピラジン類の混合比率が認知閾値の倍数比(ENB/2-アルコキシ-3-アルキルピラジン)で表した場合0.4~2.5の混合比のものが臭気強度および臭質的に好適であることを見いだした。表-1に各単品の認知閾値を、表-2に各単品での臭気強度を示す。またENBとMIBPとの各種混合比率のものについて臭気強度の測定結果を表-3に示す。また付臭剤添加ガスの濃度と臭気強度との関係を図-1に示す。特に希釈率が高い場合、混合物では低いガス濃度でも単品で用いるより臭気が容易に検知され付臭剤としての効果が期待される。

【0014】「6段階臭気強度表示法」

0: 無臭

1: 何のにおいか分からないが、やっとかすかに感じるにおい

2: 何のにおいか分かる、楽に感じるにおい

3: 明らかに感じるにおい

4: 強いにおい

5: 耐えられないほど強いにおい

【0015】表-4に上記に従った標準法で行った臭質評価試験結果を示す。表-4に示される様にENB単独で用いるより混合物は臭質的にもよりガス臭として感知されるようになる。特にMNPP、MIPP、MIBPとの混合物は認知閾値も低く少量添加することにより臭気の持続、不快度を高くインパクトに富んだより優れたガス臭を提供できる。そこでENBと前記ピラジンの無臭室中の絶対量が認知閾値の倍数比率で表-3に示されるように0.4~2.5となるように混合比率を変えた混合物を調製し更に詳細な臭気検定試験を行った。試験項目としては臭気強度、においのインパクト、臭気の持続性、不快度、他の臭気との識別である。臭質的には石油臭と土壌臭の混じった極めて特異的なガス臭に変質する。また日常に一般的に感知される生活臭とは明らかに

識別できる特異的なガス臭となる。また添加量については空気中のガス濃度が0.1%(1000倍希釈)においても検知されるためには空気中の濃度でENBと前記ピラジン類が各認知閾値の倍数比で0.4~2.5となるものをガス1m³当り22mg以上添加してやればよい。

【0016】2. 実用化試験

ガス付臭剤として実用化されるためには具備すべき条件として金属に対し腐食性がないこと、ポリエチレン、合成ゴム等に影響がないこと、化学的に安定であること、土壌などに吸着されないこと、水に不溶なこと等があげられる。本発明による付臭剤はこれらの諸条件を満足させるものである。以下各種の試験結果について表-5に記載する。

【0017】実施例 1

ENBが6, 142重量部に対しMIBP 1重量部を常温にて混合かきまぜ、脱水して製品とする。本品を天然ガスに対して43mg/m³添加し空気中のガス濃度が1, 000分の1となるように放出したところ明らかにガス臭を検知した。

【0018】実施例 2

ENBが7, 679重量部に対しMNPP 1重量部を常温にて混合かきまぜ、脱水して製品とする。本品を天然ガスに対して54mg/m³添加し空気中のガス濃度が1, 000分の1となるように放出したところ明らかにガス臭を検知した。

【0019】実施例 3

ENBが7, 679重量部に対しMIPP 1重量部を常温にて混合かきまぜ、脱水して製品とする。本品を天然ガスに対して54mg/m³添加し空気中のガス濃度が1, 000分の1となるように放出したところ明らかにガス臭を検知した。

【0020】

【表1】

表-1 各物質の認知閾値

物 質 名	認知閾値(μg/m ³)
ENB	21.5
2-メトキシ-3-エチルピラジン	0.6
MNPP	0.007
MIPP	0.007
MIBP	0.007

【0021】

【表2】

表-2 ENBおよびMIBPの臭気強度評価

大気中の付臭 ガスの濃度	物 質 名		
	ENB	MIBP	*1 ENB+MIBP
ガスへの添加量 (mg/m ³)	43.0	0.014	43.014
100%	4.3	4.8	4.5
100分の1	2.9	3.6	3.9
1000分の1	2.2	2.3	2.6

*1 ENB+MIBP=2000:2000 (閾値の倍数比)

【0022】

* * 【表3】

表-3 混合比と臭気強度評価 (ENB-MIBP)

大気中の付臭 ガスの濃度	混合比 (ENB/MIBP) 閾値濃度の倍数による表示				
	1000/1000=1.0	2000/1000=2.0	2500/1000=2.5	2000/2000=1.0	2000/5000=0.4
100%	3.8	4.1	4.4	4.5	4.6
100分の1	2.8	3.0	3.2	3.9	3.8
1000分の1	2.0	2.0	2.4	2.6	3.3
付臭剤添加量 (mg/m ³)	21.507	43.007	53.757	43.014	43.035

【0023】

【表4】

表-4 臭質評価試験結果

項 目	ENB	MNPP MNIP MIBP	MNPP ENB+MNIP MIBP
匂い強度 (閾値参照)	やや弱い	非常に強い	強い
臭 質	石油臭、ガス臭	木臭、土臭	石油臭と土臭が混ざった特徴的なガス臭、特に大気中のガス濃度が低い時に強度を増す。
インパクト (警告臭)	強 い	弱い	強い
持 続 力 (対嗅覚疲労)	普 通	強い	強い
不 快 度	中	中	大
ガス臭としての 認 知 性	認識しやすい	ある程度 認識できる	認識しやすい

【0024】

【表5】

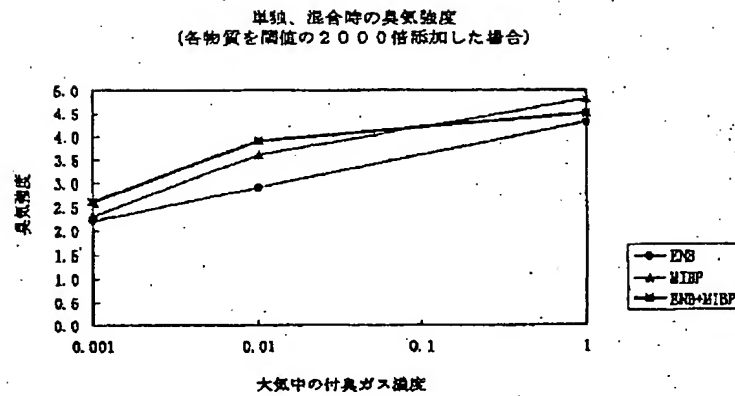
【図面の簡単な説明】

【図1】付臭剤添加ガスと臭気強度との関係を示すグラフ。

表-5 各種試験結果

水 溶 性	不 溶
土 壌 透 過 性	良 好
鉄錆等による吸着	問 題 な し
金属腐食(鉄、真鍮)	問 題 な し
ポリエチレン・合成 ゴム等への影響	問 題 な し

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 町野 彰
東京都港区芝浦1-16-25 東京瓦斯株式
会社基礎技術研究所内
(72)発明者 飯野 伸一
千葉県野田市船形1573-4 曾田香料株式
会社野田支社内

(72)発明者 佐久間 啓介
東京都中央区日本橋本町4丁目15番9号
曾田香料株式会社本社内
(72)発明者 中村 博則
千葉県野田市船形1573-4 曾田香料株式
会社野田支社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)